

BEST AVAILABLE COPY

Cc

(19) JAPANESE PATENT OFFICE



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03135962 A**

(43) Date of publication of
application: 10. 06 . 91

(51) Int. Cl.

C07D233/64

C07D403/12

(21) Application number: 01339099

(22) Date of filing: 26 . 12 . 89

(30) Priority: 31 . 07 . 89 JP 01199793

(71)Applicant: SHIKOKU CHEM CORP

(72) Inventor: SAWA NATSUO
KANO NAOKI
MASUDA TAKESHI
MIURA SHOZO

(54) 4(5)-THiocarbomoyl-imidazole
COMPOUND AND SYNTHESIS THEREOF

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I
 { R_2 is H, CH_3 , C_2H_5 , phenyl, etc.; R_4 is H or
 CH_3 ; R is R_4 or C_2H_5 ; R_1 is H, CH_3 ,
 C_2H_5 , β , β' -oxydiethylene, benzyl, allyl,
 phenylamino, β -[imidazolyl-(4)]-ethyl,
 carboxymethyl, α -carboxy- β -methyl-propyl,
 etc.} and formula II to formula IV (R_2 is H,
 CH_3 or phenyl; R_4 is same as R_4 defined in
 formula I).

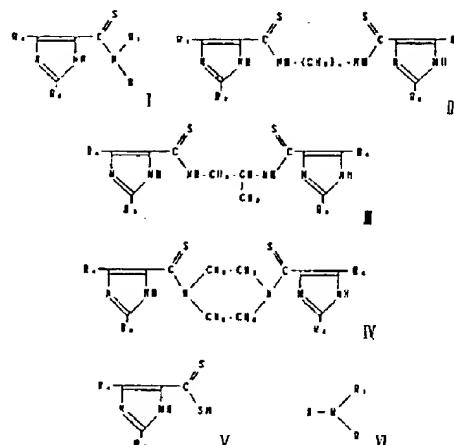
EXAMPLE: 4-Methyl-thiocarbamoyl-imidazole.

USE: It is expected to have bioactivity in itself and is also useful as a precursor of a compound expected to have other bioactivity. It is promising to be useful in the field of agricultural chemicals or pharmaceuticals.

PREPARATION: The compounds of formula I to formula IV can be produced by reacting a

compound of formula V (M is H, Na, K, Ca, etc.) with an amine selected from a compound of formula VI, 1,6-hexamethylenediamine, 1,2-propylenediamine and piperazine.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



TEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-135965

⑫ Int. Cl.⁵

C 07 D 239/42
A 01 N 43/54

識別記号

府内整理番号

Z 6529-4C
B 8930-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アミノピリミジン誘導体及びその製造方法並びにその用途

⑮ 特願 平1-274273

⑯ 出願 平1(1989)10月21日

⑰ 発明者 遠西 正範 兵庫県西宮市仁川百合野町7-20

⑱ 発明者 上山 伸一 大阪府河内長野市本多町5-6

⑲ 発明者 菅野 英夫 大阪府茨木市白川3丁目2番2-708

⑳ 出願人 日本農薬株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号

㉑ 代理人 弁理士 萩 優美 外2名

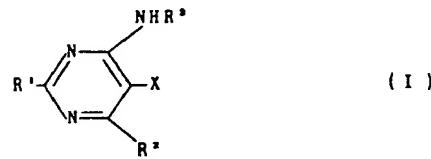
明 系田

1. 発明の名称

アミノピリミジン誘導体及びその製造方法並びにその用途

2. 特許請求の範囲

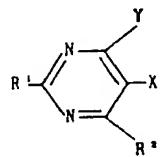
(1) 一般式 (I)



(式中、R'は水素原子又は低級アルキル基を示し、R²は低級アルキル基を示し、R³は炭素原子数6~16のアルキル基又はアルケニル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるアミノピリミジン誘導体。

(2) 一般式 (II)



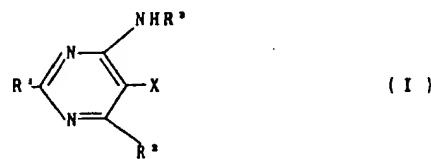
(II) (3) 一般式 (I)

(式中、R'は水素原子又は低級アルキル基を示し、R²は低級アルキル基を示し、X及びYは同一又は異なっても良いハロゲン原子を示す。)

で表されるハロピリミジン類と一般式 (III)



(式中、R⁴は炭素原子数6~16のアルキル基又はアルケニル基を示す) で表されるアミン類と反応させることを特徴とする一般式 (I)

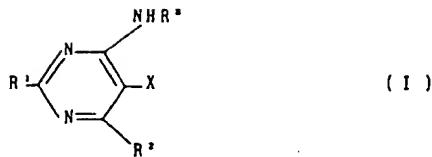


(式中、R¹、R²、R³及びXは前記に同じ。)

で表されるアミノピリミジン誘導体の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

特開平3-135965(2)

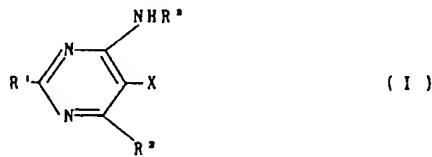


(式中、 R' は水素原子又は低級アルキル基を示し、 R'' は低級アルキル基を示し、 R''' は炭素原子数6～16のアルキル基又はアルケニル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるアミノビリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする防汚組成物。

3. 発明の詳細な説明

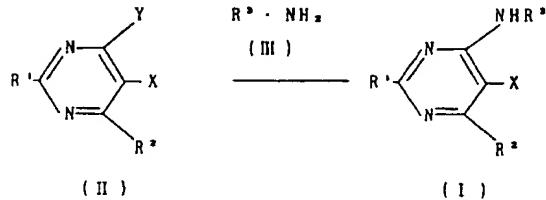
本発明は一般式 (I)



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^3 は炭素原

ことを見出し本発明を完成させたものである。
アミノピリミジン類としては、例えば Chem.
Pharm. Bull. 1978, 26(7), 2286-2287, J. A. C. S
82, 3971-3974 (1960). Pharmazie 1968, 23(11)
614-618. 特開昭57-126481号公報、特開昭57-
176967号公報に類似のアミノピリミジンが記載
されているが、本発明のアミノピリミジン誘導
体及びその防汚活性については全く記載されて
いない。

本発明の一般式(I)で表されるアミノビリミジン誘導体は、例えば下記に図示する方法により製造することができる。



(式中、R¹は水素原子又は低級アルキル基を示し、R²は低級アルキル基を示し、R³は炭素

子数 6 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基を示し、X はハロゲン原子を示す。)

で表されるアミノビリミジン誘導体及びその製造方法並びに該誘導体を有効成分とする防汚剤に関するものである。

従来、魚網、船底、海中構築物に付着する海棲生物を防除するために使用されるトリプチル錫オキサイド（TBT-O）、トリプチル錫フタレート（TBT-P）等の有機錫剤が多く使用されてきたが、近年、これらの薬剤の毒性、魚体への蓄積、環境汚染等の問題が提起され、一部使用が制限されるようになり、これらの薬剤以外に有効な薬剤が少ない現状では、毒性が少なく、且つ海棲生物に防除効果を有する新規な薬剤の創出が課題となっている。

本発明者等は上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、一般式(I)で表されるアミノピリミジン誘導体が文献未記載の新規化合物であり、且つノリ、アオサ、フジツボ、セルプラ等の海藻生物に対して優れた防汚効果を有する

原子数 6 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基を示し、X 及び Y は同一又は異なっても良いハロゲン原子を示す。)

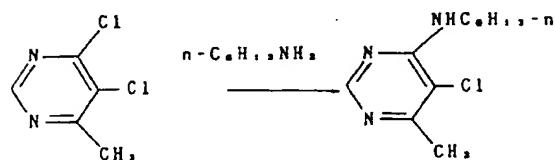
即ち、一般式 (II) で表されるハロビリミジン類と一般式 (II) で表されるアミン類とを不活性溶媒の存在下又は不存在下及び塩基の存在下に反応させることにより、一般式 (I) で表されるアミノビリミジン誘導体を製造することができる。

本反応で使用できる不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良い。例えばメタノール、エタノール、プロパン、エチレングリコール等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシリレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、メチルセロソルブ、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類、ジオキサ

本発明の一般式(I)で表されるアミノピリミジン誘導体を製造するための原料化合物である一般式(II)で表されるハロピリミジン誘導体は文献(J. Med. Chem., 1968(11), 608, 特開昭57-126481号公報、特開昭62-67号)等によつて知られた公知の方法により製造することができる。

以下に本発明の代表的な製造例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製造例1. 5-クロロ-6-デシルアミノ-4-エチルピリミジンの製造(化合物No.1)

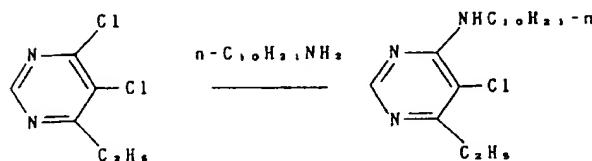


5,6-ジクロロ-4-エチルアミノピリミジン0.35g(0.002モル)及びn-ヘキシルアミン(0.002モル)及びトリエチルアミン0.22g

を加え、攪拌還流下に3時間反応を行った。反応終了後、反応液を冷水中に注ぎ、分離する目的物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:n-ヘキサン=1:3)により精製し、無色の油状物として目的物を0.35g得た。

物性 nD 1.5360(21.3°C) 収率 81.9%

製造例3. 5-クロロ-6-デシルアミノ-4-エチルピリミジンの製造(化合物No.10)



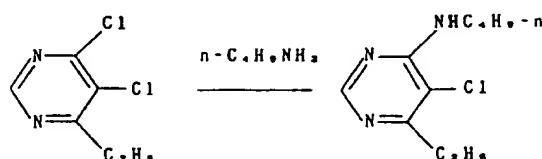
5,6-ジクロロ-4-エチルアミノピリミジン0.35g(0.002モル)及びn-デシルアミン(0.002モル)をN,N-ジメチルホルムアミド20

(0.0022モル)をトルエン20m lに溶解し、攪拌還流下に3時間反応を行った。

反応終了後、反応液を冷水中に注ぎ、分離する有機相を分液し、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:n-ヘキサン=1:3)により精製して無色の油状物として目的物を0.38g得た。

物性 nD 1.5322(20.6°C) 収率 83.4%

製造例2. 4-n-ブチルアミノ-5-クロロ-4-エチルピリミジンの製造(化合物No.6)



5,6-ジクロロ-4-エチルアミノピリミジン0.35g(0.002モル)をエタノール20m lに溶解し、これにn-ブチルアミン(0.004モル)

m lに溶解し、無水炭酸カリウム0.21g(0.0015モル)を加え、110°Cで3時間攪拌し、反応を行った。反応終了後、反応液を冷水中に注ぎ、分離する目的物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:n-ヘキサン=1:5)により精製し、無色の油状物として目的物を0.44g得た。

物性 nD 1.5133(20.7°C) 収率 73.9%

本発明のアミノピリミジン誘導体を有効成分とする防汚組成物は、アオサ、ノリ、フジツボ、セルプラ等の藻類、貝類が漁網、船底、海洋構築物、海水導入管、湖水、河水に接する物体等に付着するのを防止する効果を有する。

本発明の防汚組成物を使用する場合は、例えば本発明の有効成分であるアミノピリミジン誘導体を単独若しくは他の防汚剤とともにアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ゴム等の合成樹脂及び溶剤と混合して塗料等として、目的とす

BEST AVAILABLE COPY

特開平3-135965(5)

る漁網、船底、海洋構築物、海水導入管、湖水、河水に接する物体等に塗布、乾燥せざるか、本発明組成物を予めセメント等に添加し、該セメントを使用して海洋構築物を建設するか、既に建設された海洋構築物の表面に塗布することもできる。

本発明の防汚組成物は、有効成分としてアミノピリミジン誘導体を組成物 100重量部中 20~80重量部の範囲で含有することができる。

又、本発明のアミノピリミジン誘導体は防汚活性を有する他に、殺虫、殺ダニ、殺菌活性をも有する化合物である。

以下に本発明の代表的な実施例及び試験例を示す。尚、実施例中、部とあるのは重量部を示す。

実施例 1.

松脂	50部
イソプロパノール	5部
キシレン	25部
ウレタン樹脂系塗料	20部

物の薬液を所定濃度となるように処理した。これを 25±2℃ の恒温室に静置条件下で置き、薬液処理 24 時間後に幼生の生死数を調査し、死亡率を算出した。

結果を第 2 表に示す。

第 2 表

化合物 No.		死虫率 (%)					
		濃度 (ppb)					
		500	250	100	50	25	12.5
本 発 明 区	2	100	-	100	-	5	6
	3	100	-	100	-	51	9
	4	100	-	100	-	12	12
	5	-	-	96	50	18	-
	7	100	92	-	-	-	-
	8	100	100	100	100	100	48
	10	100	100	100	-	100	97
	11	100	100	100	-	100	78
	12	100	100	100	-	77	35
	13	-	-	100	100	95	-
	14	-	-	100	97	56	-
	TBTP	100	99	65	65	-	-

以上を均一に混合し基剤とする。

本発明化合物 0.1~10部
基剤 90~99.9部
以上を均一に混合し溶解して、塗布剤とする。

本発明化合物 0.1~10部
松脂 25.0部
塩化ゴム 10.0部
塩化バラフィン 3.0部
弁柄 21.4~11.5部
タルク 14.0部
ディスパロン #4300 1.5部
イソプロパノール 5.0部
キシレン 20.0部
以上を均一に混合して塗布剤とする。

試験例 1. ブラインシュリンプに対する殺生物試験。

直径 6 cm のベトリ皿にブラインシュリンプ (*Artemia salina*) 雑化幼生 100頭の入った人工海水 10 ml を入れ、これに本発明の防汚組成

尚、対照薬剤としてはトリプチル錫フタレート (TBT P) を使用した。

以上の試験結果により、本発明の一般式 (I) で表されるアミノピリミジン誘導体はブラインシュリンプに対して、対照薬剤の TBT P に比して低薬量で防汚効果を示すことは明らかである。

特許出願人 日本農薬株式会社

代理人 弁理士 萬 優美子
(ほか 2 名)